

(19) JAPANESE PATENT OFFICE

(12) PATENT JOURNAL (A)

(11) KOKAI PATENT NO. HEI 01[1989]-115999.

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>:

C10M 111/04

C09K 5/00

//(C10M 111/04

105:52

105:06

107:34)

C10N 20:02

40:00

Sequence Nos. for Office Use:

7921-4H

C-6755-4H

C-8217-4H

Z-8217-4H

(21) Application No.:

SHO 62[1987]-270390

(22) Application Date:

October 28, 1987

(43) Publication Date:

May 9, 1989

No. of Inventions:

1 (Total of 4 pages)

Examination Request:

Not requested

(54) Title: Lubricating oil composition for hydrogen-containing fluorocarbon refrigerant

(72) Inventor:

Mashito Kaneko

Idemitsu Kosan Co. Ltd.

24-4 Anesakikaian

Ichihara, Chiba.

(71) Applicant:

Idemitsu Kosan Co., Ltd.

3-1-1 Marunouchi  
Chiyoda-ku, Tokyo

(74) Agents:

Mamoru Otani, patent attorney

[There are no amendments]

## Claims

1. Lubricating oil composition for a hydrogen-containing fluorocarbon refrigerant, mainly consisting of (A) a high-viscosity alkylbenzene having a kinetic viscosity of 50 cSt or higher at 40°C and (B) a polyglycol having a kinetic viscosity 50 cSt or higher at 40°C and a viscosity index of 150 or higher.
2. Lubricating oil composition described in Claim 1, wherein the kinetic viscosity of the high-viscosity alkylbenzene (A) is 60-300 cSt at 40°C.
3. Lubricating oil composition described in Claim 1, obtained by compounding (A) 97-3 wt% of a high-viscosity alkylbenzene and (B) 3-97 wt% of a polyglycol.
4. Lubricating oil composition described in Claim 1, wherein the hydrogen-containing fluorocarbon refrigerant is 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroethane, 1,1,1,2-tetrafluoroethane, 1-chloro-1,1-difluoroethane, 1,1-difluoroethane, trifluoromethane, or monochlorodifluoromethane.

## Detailed explanation of the invention

### Industrial application field

The present invention concerns hydrogen-containing fluorocarbon refrigerants, and more specifically concerns lubricants to be in contact with hydrogen-containing fluorocarbons, especially lubricating oil compositions useful as lubricants for refrigerators, etc., using hydrogen-containing fluorocarbons as refrigerants.

### Conventional technology and problems to be solved by the invention

Currently, refrigerants used in refrigerators are mainly hydrogen-free fluorocarbons such as trichloromonofluoromethane (Freon 11), dichlorodifluoromethane (Freon 12), etc. However, when released into the atmosphere, these types of fluorocarbon compounds reach the stratosphere without decomposition, resulting in depletion of the ozone layer, thus their use is regulated internationally. Therefore, for the future, relatively easily decomposing hydrogen-containing fluorocarbon compounds have been considered for refrigerants. In such cases, due to the high separation temperature of the refrigerant and lubricating oil, especially mineral-oil-based lubricating oils, the problem of easy separation into two layers is encountered. Moreover, alkylbenzenes conventionally used as refrigerator oils have insufficient lubricity, especially seizing resistance and the problem of heavy loss due to evaporation.

We have carried out an intense study to eliminate such problems and to develop lubricating oils suitable as lubricants for systems using hydrogen-containing fluorocarbons as refrigerants.

### Means for solving the problems

As a result, we have discovered that such objectives can be achieved by using certain polyglycols and high-viscosity alkylbenzenes having a kinetic viscosity of 50 cSt or higher at

40°C. Thus, the present invention was attained based on such a discovery. Namely, the present invention is to provide lubricating oil compositions for hydrogen-containing fluorocarbon refrigerants, mainly consisting of (A) high-viscosity alkylbenzene having a kinetic viscosity of 50 cSt or higher at 40°C and (B) of polyglycol having a kinetic viscosity of 50 cSt or higher at 40°C and a viscosity index of 150 or higher.

The lubricating oil compositions of the present invention mainly consists of a high-viscosity alkylbenzene as component (A) and polyglycol as component (B); the alkylbenzene used as component (A) has a higher viscosity than the alkylbenzene conventionally used as a refrigerator oil and the kinetic viscosity at 40°C is usually 50 cSt or higher, preferably 60-300 cSt, and more preferably 70-250 cSt. With a kinetic viscosity below 50 cSt, the evaporation loss is high with poor sealing and insufficient seizing resistance, thus insufficient lubricity.

While there are many high-viscosity alkylbenzenes, the preferred alkylbenzenes have alkyl groups with a total number of carbon atoms of 20 or more (when there is more than one alkyl group, the sum of the number of carbons of each alkyl group) (such as monoalkylbenzene, dialkylbenzene, trialkylbenzene, etc.), and those with two or more alkyl groups with a total number of carbon atoms of 20 or more (dialkylbenzene, etc.) are more preferred.

With a kinetic viscosity within the range given above, such high-viscosity alkylbenzenes may consist of only one compound, or two or more.

On the other hand, polyglycols used as component (B) should have a kinetic viscosity at 40°C of 50 cSt or higher, preferably 60-800 cSt, and a viscosity index of 150 or higher, preferably 170 or higher. With the kinetic viscosity of the polyglycol being lower than 50 cSt, the evaporation loss of the oil is excessive, with the problem of poor sealing, and with a viscosity index below 150, the problem of poor lubricity at high temperatures is encountered.

The compounding ratio of the high-viscosity alkylbenzene used for component (A) and polyglycol for component (B) in the lubricating oil compositions of the present invention is, but not limited to, preferably 97-3 wt% of high-viscosity alkylbenzene (A) and 3-97 wt% of polyglycol (B).

While the lubricating oil compositions of the present invention mainly consists of the two components (A) and (B), if needed, desired amounts of wear preventers, chlorine scavengers, antioxidants, metal deactivators, defoamers, etc., can be added.

The lubricating oil compositions of the present invention are effective as lubricants for refrigerators, coolers, heat pumps, etc., using hydrogen-containing fluorocarbon refrigerants, such as 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroethane (Freon 123), 1,1,1,2-tetrafluoroethane (Freon 134a), 1-chloro-1,1-difluoroethane (Freon 142b), 1,1-difluoroethane (Freon 152a), trifluoromethane (Freon 23), and monochlorodifluoromethane (Freon 22).

## Examples

Next, the present invention is explained in further detail with examples.

#### Application Examples 1-2, Comparative Examples 1-4, Reference Examples 1-2

Lubricating oils or lubricating oil compositions were prepared using the mineral oil, alkylbenzene, and polyglycol shown in Table 1 and subjected to performance evaluations. Results are given in Table 2.

#### Freon 22 two-layer separation temperature

Sample oil and Freon 22 were mixed in a 2:8 (by weight) ratio, and the two-layer separation temperature was measured, with a ranking of X above 10°C, O 10-0°C, and O below 0°C.

#### Falex seizing test

Seizing load (pounds) was evaluated according to ASTM D-3233.

#### Sealed tube test

A 2:1 (by weight) mixture of sample oil and Freon 22 was sealed together with iron, copper, and aluminum catalyst in a glass tube, heated at 175°C for 720, h and observed for the presence of sediments.

#### Evaporation test

According to JIS C-2320, 20 g of sample oil was heated in a beaker at 140°C for 24 h and measured for the weight loss (wt%).

Table 1

Sample No.	Samples	Kinetic viscosity at 40°C	Viscosity index
I	Paraffin oil	92	90
II	Naphthenic oil	95	40
III	Alkylbenzene	29	<0
IV	Alkylbenzene	56	<0
V	Alkylbenzene	90	5
VI	Polyglycol	227	212

\*1: (A) alkylbenzene with the total number of carbons in the alkyl group below 19 and (B) alkylbenzene with the total number of carbons in the alkyl group above 20 at A:B = 50:50 (by weight)

\*2: (A) alkylbenzene with the total number of carbons in the alkyl group below 19 and (B) alkylbenzene with the total number of carbons in the alkyl group above 20 at A:B = 30:70 (by weight)

\*3: (A) alkylbenzene with the total number of carbons in the alkyl group below 19 and (B) alkylbenzene with the total number of carbons in the alkyl group above 20 at A:B = 10:90 (by weight)

\*4: polyoxypropylene glycol monobutyl ether, molecular weight 1900

Table 2

	Sample No. (compounding ratio (wt%))	Two-layer separation temperature (°C)	Falex seizing test (pounds)	Sealed tube test		Evaporation test (wt%)
				Appearance	Sedi- ment	
Comparative Example 1	I (100)	×	400	Good	No	0.5>[>0.5]
Comparative Example 2	II (100)	×	450	Yellowish brown	Yes	0.5>
Comparative Example 3	III (100)	◎	250	Good	No	23.4
Reference Example 1	IV (100)	◎	340	Good	No	11.8
Reference Example 2	V (100)	◎	400	Good	No	3.6
Application Example 1	IV (50), VI (50)	◎	530	Good	No	12.7
Application Example 2	V (50), VI (50)	◎	540	Good	No	7.9
Comparative Example 4	III (50), VI (50)	◎	490	Good	No	20.5

C: Comparative Example

R: Reference Example

A: Application Example

#### Effects of the invention

As shown above, the lubricating oil compositions of the present invention have a low two-layer separation temperature with hydrogen-containing fluorocarbons such as Freon 123, Freon 134a, Freon 142b, Freon 152a, Freon 23, Freon 22, etc., high seizing resistance, low evaporation loss, and good stability.

Therefore, the lubricating oil compositions of the present invention are effective as lubricants for refrigerators, coolers, heat pumps, etc., using such hydrogen-containing fluorocarbon refrigerants.

Language Services Unit  
Phoenix Translations  
November 10, 2004

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-115999  
 (43)Date of publication of application : 09.05.1989

(51)Int.Cl. C10M111/04  
 C09K 5/00  
 //C10M111/04  
 C10M105:52  
 C10M105:06  
 C10M107:34 )  
 C10N 20:02  
 C10N 40:00

(21)Application number : 62-270390  
 (22)Date of filing : 28.10.1987

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD  
 (72)Inventor : KANEKO MASATO

## (54) LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR HYDROGEN-CONTAINING FLUOROCARBON REFRIGERANT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject stable composition, consisting essentially of an alkylbenzene and polyglycol with respective specific high viscosities, hardly and oil consumption by evaporation and having excellent sealability, seizure resistance and lubricity with a low two-layer separation temperature.

**CONSTITUTION:** The objective lubricating oil consisting essentially of (A) 97W3wt.% alkylbenzene having · 50cST (preferably 60W300cSt) kinematic viscosity at 40° C and (B) 3W97wt.% polyglycol having 50 cSt kinematic viscosity at 43° C and · 150 viscosity index. Furthermore, 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroethane, 1,1,1,2-tetrafluoroethane, 1-chloro-1,1-difluoroethane, 1,1-difluoroethane, trifluoro methane and monochlorodifluoromethane are cited as preferred hydrogen- containing fluorocarbon refrigerant.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## ⑪ 公開特許公報 (A) 平1-115999

⑫ Int.Cl.  
 C 10 M 111/04  
 C 09 K 5/00  
 //C 10 M 111/04  
 105:52  
 105:06  
 107:34)  
 C 10 N 20:02  
 40:00

識別記号 廈内整理番号  
 7921-4H  
 C-6755-4H

⑬ 公開 平成1年(1989)5月9日

C-8217-4H  
 Z-8217-4H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 水素含有フロン冷媒用潤滑油組成物

⑮ 特願 昭62-270390  
 ⑯ 出願 昭62(1987)10月28日

⑰ 発明者 金子正人 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内  
 ⑱ 出願人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
 ⑲ 代理人 弁理士 大谷保

## 明細書

## 1. 発明の名称

水素含有フロン冷媒用潤滑油組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) (A) 40℃における動粘度が5.0cSt以上の高粘度アルキルベンゼン及び(B) 40℃における動粘度が5.0cSt以上でありかつ粘度指数が1.50以上であるポリグリコールを主成分とする水素含有フロン冷媒用潤滑油組成物。

(2) (A) 高粘度アルキルベンゼンの40℃における動粘度が、6.0～30.0cStである特許請求の範囲第1項記載の潤滑油組成物。

(3) (A) 高粘度アルキルベンゼン97～3重量%及び(B) ポリグリコール3～97重量%の割合で配合してなる特許請求の範囲第1項記載の潤滑油組成物。

(4) 水素含有フロン冷媒が、1,1-ジクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン；1,1,1,2-テトラフルオロエタン；1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン；1,1-ジフルオロエタン；

トリフルオロメタンあるいはモノクロロジフルオロメタンである特許請求の範囲第1項記載の潤滑油組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は水素含有フロン冷媒用潤滑油組成物に関し、詳しくは水素含有フロン化合物と接触する系の潤滑剤、特にこの水素含有フロン化合物を冷媒とする冷凍機等の潤滑剤として有用な潤滑油組成物に関するもの。

## (従来の技術及び発明が解決しようとする問題点)

現在、冷凍機油にはトリクロロモノフルオロメタン(フロン-11)やジクロロジフルオロメタン(フロン-12)等の水素を含有しないフロン化合物が冷媒として主に用いられている。しかし、この種のフロン化合物は大気中に放出されると、そのほとんどが分解されずに成層圏に達し、これがオゾン層を破壊するとして国際的に使用が規制されつつある。そのため、将来的には比較的分解され易い水素含有フロン化合物を、冷媒として使

用することが考えられるが、その場合、冷媒と潤滑油、特に机油系潤滑油との二層分離温度が高く、両層が分離しやすいという問題が生ずる。また、従来から冷凍機油として用いられているアルキルベンゼンでは、潤滑性、特に耐焼付性が不足し、また蒸発による油消費量が多いという問題も生ずる。

本発明者は、上述の如き問題点を解消し、水素含有フロン化合物を冷媒として使用する系の潤滑剤として好適な潤滑油を開発すべく試験研究を重ねた。

#### 【問題点を解決するための手段】

その結果、40℃における動粘度が50cSt以上という高粘度のアルキルベンゼンとともに、特定のポリグリコールを用いることによって、上記目的を達成できることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は(A)40℃における動粘度が50cSt以上の高粘度アルキルベンゼン及び(B)40℃における動粘度が50cSt以上でありかつ粘度指

数が150以上であるポリグリコールを主成分とする水素含有フロン冷媒用潤滑油組成物を提供するものである。

なお、この高粘度アルキルベンゼンは、動粘度が上記範囲に入るものであれば、一種類単独のものでも、あるいは二種以上を混合したものでもよい。

一方、(B)成分であるポリグリコールは、通常は40℃における動粘度が50cSt以上、好ましくは60cSt~800cStであり、また、粘度指数が150以上、好ましくは170以上のものである。ここで、動粘度が50cSt未満のポリグリコールでは、蒸発による油消費量が多く、シール性が悪いという問題があり、また粘度指数が150未満のものでは、高温での潤滑性が低下するという問題が生ずる。

本発明の潤滑油組成物は、(A)成分である高粘度アルキルベンゼンと(B)成分であるポリグリコールの配合割合については、特に制限はない

が150以上であるポリグリコールを主成分とする水素含有フロン冷媒用潤滑油組成物を提供するものである。

本発明の潤滑油組成物は、高粘度アルキルベンゼンを(A)成分とし、ポリグリコールを(B)成分としてこれらを主成分とするものであるが、この(A)成分としてのアルキルベンゼンは、従来冷凍機油等に用いられているアルキルベンゼンに比べて粘度の高いものであり、通常は40℃における動粘度が50cSt以上、好ましくは60~300cSt、さらに好ましくは70~250cStのものである。ここで、動粘度が50cSt未満のものでは、蒸発による油消費量が多く、またシール性が悪いなど様々な不都合を生ずるとともに、耐焼付性が不充分であり、潤滑性が不足する。

このような高粘度アルキルベンゼンとしては、様々なものがあるが、アルキル基の総炭素数(アルキル基が複数の場合は、それぞれのアルキル基の炭素数の合計)が20以上のアルキルベンゼン(モノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼン、

トリアルキルベンゼンなど)、好ましくは総炭素数が20以上でしかもアルキル基を2個以上有するもの(ジアルキルベンゼンなど)が好適に使用される。

なお本発明の潤滑油組成物は、上記(A)、(B)両成分を主成分とするものであるが、さらに必要に応じて摩耗防止剤、塩素捕捉剤、硬化防止剤、金属不活性化剤、消泡剤等を適量配合することも有効である。

本発明の潤滑油組成物は、水素含有フロン冷媒を用いる冷凍機、クーラー、ヒートポンプ等の潤滑剤として有効であるが、ここで冷媒である水素含有フロンとしては、1,1-ジクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン(フロン-123):1,1,1,2-テトラフルオロエタン(フロン-134a):1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン(フロン-142b):1,1-ジフルオロエタン(フロン-152a):トリフルオロメタン(フロン-23)あるいはモノクロロジフルオロメタン(フロン-22)があげられ、これらの冷媒に対して特に有効である。

## (実施例)

次に、本発明を実施例、比較例および参考例により更に詳しく説明する。

## 実施例1～2、比較例1～4および参考例1～2

第1表に示す試料油、アルキルベンゼンおよびボリグリコールを用いて、潤滑油あるいは潤滑油組成物を調製し、これを試料油として下記の方法にしたがってその性能評価を行った。結果を第2表に示す。

## フロン-22の二層分離温度

試料油とフロン-22を2:8(重量)で混合し、二層に分離する温度を測定した。Xは10℃以上、○は10～0℃、◎は0℃以下を示す。

## ファレックス焼付試験

ASTM D 3233に準拠し、焼付荷重(ポンド)で評価した。

## シールドチューブ試験

試料油とフロン-22との2:1(重量)混合物を鉛、銅、アルミニウムの触媒とともに、ガラス管に封入し、175℃において720時間

加熱後、その外観ならびに析出物の有無を測定した。

## 蒸発性試験

JIS-C-2320に準拠して、試料油20gをビーカーに採取し、140℃、24時間加熱後、その蒸発減量(重量%)を測定した。



第1表

試料名	試料の種類	40℃の動粘度(cSt)	粘度指数
I	パラフィン系試料	9.2	9.0
II	ナフテン系試料	9.5	4.0
III	アルキルベンゼン**	2.9	0以下
IV	アルキルベンゼン**	5.6	0以下
V	アルキルベンゼン**	9.0	5
VI	ボリグリコール**	22.7	21.2

\*1 アルキル基の総炭素数が19以下のアルキルベンゼン(A)とアルキル基の炭素数20以上のアルキルベンゼン(B)の比、A:B=50:50(重量比)

\*2 アルキル基の総炭素数が19以下のアルキルベンゼン(A)とアルキル基の炭素数20以上のアルキルベンゼン(B)の比、A:B=30:70(重量比)

\*3 アルキル基の総炭素数が19以下のアルキルベンゼン(A)とアルキル基の炭素数20以上のアルキルベンゼン(B)の比、A:B=10:90(重量比)

\*4 ポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル 分子量1900

## 第2表

No.	試料(配合割合(重量%))	二層分離温度 (℃)	ファレックス挿付試験 (ボンド)	シールドチューブ試験		漏洩性試験 (重量%)
				外観	折出物	
比較例1	I (100)	×	400	良好	なし	0.5 >
比較例2	II (100)	×	450	黄褐色	あり	0.5 >
比較例3	III (100)	○	250	良好	なし	23.4
参考例1	IV (100)	○	340	良好	なし	11.8
参考例2	V (100)	○	400	良好	なし	3.6
実施例1	VI (50), VII (50)	○	530	良好	なし	12.7
実施例2	V (50), VII (50)	○	540	良好	なし	7.9
比較例4	III (50), IV (50)	○	490	良好	なし	20.5

## 〔発明の効果〕

以上の如く、本発明の潤滑油組成物は、フロン-123、フロン-134a、フロン-142b、フロン-152a、フロン-23、フロン-22などの水素含有フロン化合物に対して二層分離温度が低く、また耐洗付性が高く、蒸発による油消費量も少なく、しかも安定性が良好である。

したがって、本発明の潤滑油組成物は、これら水素含有フロン化合物を冷媒として用いる冷凍機、クーラー、ヒートポンプ等の潤滑剤として有効に利用される。

特許出願人 出光興産株式会社

代理人 弁理士 大谷 保

